

報告 番号	甲 創 第 20 号	氏 名	米良 茜
学位論文題目		1,3a,6a-トリアザペンタレン類の置換基効果の解明と病原性微生物 検出法への応用研究	

当研究室では、1,3a,6a-トリアザペンタレン(TAP)(**1**)の一段階合成法を開発しており、TAP が 2 位置換基の種類に応じて蛍光波長を大きく変化させることを見出している。今回著者は、2 位置換基以外が蛍光特性に及ぼす影響についての検討と、実際の蛍光プローブへの応用を検討した。

1) 2,5 位二置換 TAP の one pot 合成と蛍光特性

TAP のさらなる蛍光特性を明らかにするため、5 位の置換基効果を検討した。その結果、置換基が導入されたアジド **2** とアルキン **3** との click 反応と続く強塩基処理により、2,5 位二置換 TAP **6** を one pot で合成することに成功した。また、合成した TAP の蛍光スペクトル測定を行ったところ、5 位への置換基導入により蛍光量子収率 Φ_F のみが大幅に変化することを明らかにした。

1,3a,6a-triazapentalene (TAP) (**1**)

R ¹	$\lambda_{em}^{max}(nm)$	Φ_F
H	509	0.18
5-Me	518	0.55

R² = *p*-C₆H₄CN
excited at 370 nm in CH₂Cl₂

2) 2,6 位二置換 TAP の合成と蛍光特性

6 位の置換基効果を検討するにあたり、従来の TAP 合成法では 2,6-二置換 TAP は得られなかったため、新たに合成法を開発した。トリアゾール **7** のエポキシド開環反応と続く水酸基の脱離により 2,6-二置換 TAP **9** を初めて合成した。また、6 位置換基が蛍光波長 λ_{em}^{max} と蛍光量子収率 Φ_F に影響を与えることを明らかにした。

	$\lambda_{em}^{max}(nm)$	Φ_F
H	509	0.18
6-Me	545	0.26

R = *p*-C₆H₄CN
excited at 370 nm in CH₂Cl₂

3) TAP 類を用いた微生物迅速同定法の開発

TAP の蛍光プローブとしての利用を目指し、腸炎ビブリオ細菌の鉄輸送体である vibrioferrin (**10**) への TAP の導入を試みた。リジンを出発原料とし蛍光標識 vibrioferrin **12** へと導いた。合成した標識体の腸炎ビブリオ菌への取り込み実験を行った結果、TAP 標識体では検出されなかったものの、Dansyl 標識体で蛍光が検出され、さらに菌選択性があることが明らかとなった。

vibrioferrin (**10**)

11 → **12**